



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 34 806 A1 2004.03.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 34 806.9  
(22) Anmeldetag: 30.07.2003  
(43) Offenlegungstag: 04.03.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: H01M 8/02  
H01M 4/86

(30) Unionspriorität:  
P 2002/221906 30.07.2002 JP

(71) Anmelder:  
Aisin Seiki K.K., Kariya, Aichi, JP

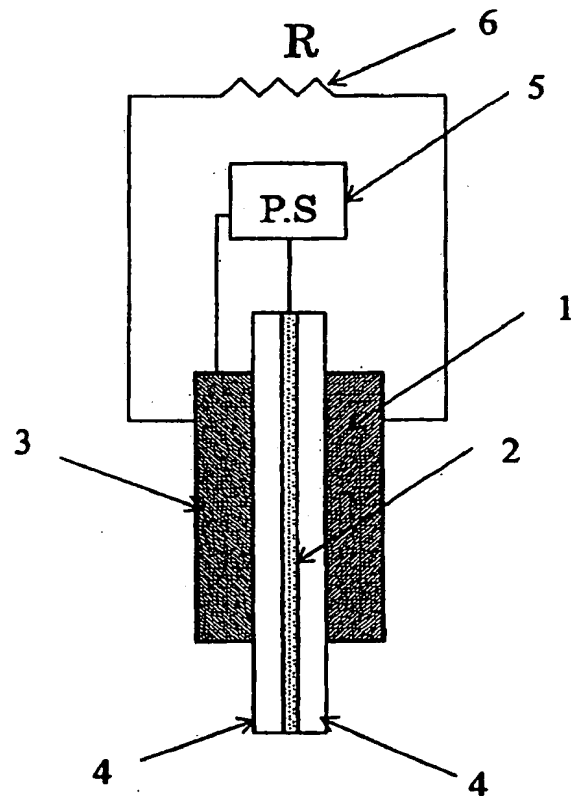
(74) Vertreter:  
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336  
München

(72) Erfinder:  
Nezu, Shinji, Obu, Aichi, JP; Oyabe, Yosuke,  
Tsushima, Aichi, JP; Ito, Naoki, Aichi, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Brennstoffzelle und Verfahren zu ihrer Regelung

(57) Zusammenfassung: Ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung stellt eine Brennstoffzelle zur Verfügung, welche ein Elektrolyt mit wenigstens einem Protonenleiter, einer Brennstoffelektrode, vorgesehen an einer ersten Seite des Elektrolyts, einer Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen an einer zweiten Seite des Elektrolyts, wenigstens einer inneren Elektrode, vorgesehen in dem Elektrolyt, und eine Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung, vorgesehen entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode, enthält. Andere Ausführungsformen enthalten Herstellungsverfahren und die Verwendung und die Regelung der Brennstoffzelle.



## Beschreibung

[0001] Diese Anmeldung basiert auf und beansprucht die Priorität der Japanischen Patentanmeldung Nr. 2002-221906, eingereicht am 30. Juli 2002, deren gesamter Inhalt durch Bezugnahme hierin einbezogen wird.

## GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoffzelle. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Brennstoffzelle einschließlich eines Protonen leitenden Elektrolyts und ein Regelungsverfahren der Brennstoffzelle.

## Stand der Technik

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Es wird erwartet, dass Brennstoffzellen weiterhin als eine Energiequelle für Fahrzeuge (EV/HEV) bei der Verwendung im Haushalt und ähnlichem verwendet werden. Verschiedene Arten von Brennstoffzellen wurden gemäß der Art des Elektrolyts untersucht und entwickelt. Die einen Protonenleiter für das Elektrolyt enthaltende Brennstoffzelle wird durch eine Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC) und eine Hochpolymerfestbrennstoffzelle präsentiert. Insbesondere ist eine Hochpolymerfestbrennstoffzelle für die Energieerzeugung für elektrische Fahrzeuge und für die Haushaltsverwendung anwendbar, da die Hochpolymerfestbrennstoffzelle relativ klein und für den Niedertemperaturbetrieb geeignet ist.

[0004] Mit der Brennstoffzelle einschließlich dem Protonenleiter als Elektrolyt können zu einer Anode zugeführte Brennstoffe wie Wasserstoff und Methanol als eine Brennstoffelektrode oxidiert werden, um das Elektron und das Proton zu erzeugen. Das Proton erreicht eine Kathode, die als Oxidationsmittelselektrode dient über den Protonenleiter, der als das Elektrolyt dient, um mit dem der Kathode zugeführten Sauerstoff und dem von der Anode über eine externe Ladung zugeführten Elektron zu reagieren, um letztendlich Wasser zu erzeugen. In diesem Fall wird die dem freien Energieaustausch entsprechende elektrische Spannung bei der Erzeugung des Wassers durch die Reaktion zwischen dem Brennstoff und dem Sauerstoff als die maximale elektrische Spannung zwischen der Anode und der Kathode erzeugt. Diese elektrische Spannung wird als elektrische Energie erhalten.

[0005] Trotzdem ist die vorher erläuterte Betriebsweise eine idealistische Betriebsweise der Brennstoffzelle und verschiedene Phänomene reduzieren die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle und verschlechtern Materialien in der tatsächlichen Brennstoffzelle. Ein Grund für die voranschreitenden Nachteile ist die Gaspermeabilität einer Ionenaustauschmembran, die als Protonenleiter dient. Idealerweise

treten nur Protonen durch den Protonenleiter und der Protonenleiter blockiert völlig das als ein Oxidationsmittel dienende Sauerstoffgas und das als der Brennstoff dienende Wasserstoffgas. Jedoch kann mit herkömmlichen Ionenaustauschmembranen ein signifikantes Ausmaß an Gaspermeation durch den Protonenleiter beobachtet werden.

[0006] Bei der Gaspermeation werden die Gase gemischt, um die elektrische Spannung der Zelle zu reduzieren. Ferner wird bei der Reaktion des durchgedrungenen Gases die Ionenaustauschmembran verbrannt, was in einem unerwünschten Loch in der Membran resultiert und im schlimmsten Fall kann die Zelle immobil oder nicht mehr betriebsfähig werden.

[0007] Mit Blick auf die Permeation des Gases kann das Wasserstoff die Membran durchdringen, um die Kathodenseite zu erreichen, oder der Sauerstoff kann die Anodenseite über die Membran erreichen.

[0008] Die Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 6-103992 beschreibt eine Hochpolymerfestelektrolytbrennstoffzelle einschließlich einer Katalysatorschicht in einer Ionenaustauschmembran, elektrisch isoliert von der Anode und Kathode, um das Absinken der elektrischen Spannung der Zelle durch die Gaspermeation über die Ionenaustauschmembran zu verhindern, und es zu ermöglichen, die Kohlenwasserstoffaustauschmembran einzusetzen, welche preiswerter als die Ionenaustauschmembran ist.

[0009] Bei der in der Japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 6-103992 beschriebenen Brennstoffzelle werden der Wasserstoff, der von der Anode zu der Gegenelektrode durchdringt, und der Sauerstoff, der von der Kathode durchdringt, durch Reaktion miteinander in einer senkrecht zu der Richtung der Permeation des Gases in der Ionenaustauschmembran angeordneten Katalysatorschicht verbraucht, um das Wasser zu erzeugen. Folglich wird die Gaspermeation gesenkt, um den Abfall der elektrischen Spannung der Zelle zu unterdrücken.

[0010] Die in der Ionenaustauschmembran angeordnete Katalysatorschicht gemäß der Japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 6-103992 wird als für die Ionenaustauschmembran beschrieben, welche durch Austausch eines durch die Kathodenreaktion erzeugten Radikals in ein inaktives Material schützt, um es zu ermöglichen eine Kohlenwasserstoffionenaustauschmembran zu verwenden, welche durch Radikale angreifbar ist.

[0011] Trotzdem, obwohl Wasserstoff und Sauerstoff nur vollständig in der Katalysatorschicht in der Ionenaustauschmembran verbraucht werden, wenn ein stöchiometrisches Verhältnis des von der Kathode durchdringenden Sauerstoffs und des von der Anode durchdringenden Wasserstoffs 1:2 ist (d.h. Sauerstoff:Wasserstoff = 1:2), wird bei dem vorhergehenden Verfahren das Gas, das eine Permeationsmenge mit einem anderen stöchiometrischen Verhältnis des Sauerstoffs oder des Wasserstoffs zueinander enthält, nicht verbraucht und erreicht die Gegenelektrode. Falls ferner der Wasserstoff und der Sauerstoff

auf einem Platinkatalysator reagieren, wird ein Radikal erzeugt, falls das Potential des Platinkatalysators niedriger als ein vorbestimmtes Potential ist. Falls folglich der Platinkatalysator in der Ionenaustauschmembran angeordnet wird, wird ein Radikal in Abhängigkeit vom Potential des Platinkatalysators erzeugt, das von der Wassererzeugung bei der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff abweicht und die Membran verschlechtert.

#### Aufgabenstellung

[0012] Folglich gibt es einen Bedarf für eine Hochpolymerfestelektrolytbrennstoffzelle vorhanden, welche die chemische Verschlechterung von Materialien wie etwa Ionenaustauschmembran durch Erzeugung eines Radikals, die Beschädigung der Zelle aufgrund von Verbrennung und den Ausgabeabfall der Brennstoffe, induziert durch die Permeation von Wasserstoff oder Sauerstoff durch die Ionenaustauschmembran, verhindert.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Im Lichte des Vorhergehenden stellt ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung eine Brennstoffzelle zur Verfügung, welche enthält: ein Elektrolyt, das wenigstens einen Protonenleiter enthält;

eine Brennstoffelektrode, vorgesehen an einer ersten Seite des Elektrolyts;

eine Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen an einer zweiten Seite des Elektrolyts;

wenigstens eine innere Elektrode, vorgesehen in dem Elektrolyt; und

eine Einrichtung zum Anlegen elektrischer Spannung, vorgesehen entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.

[0014] Ein weiteres Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität zur Verfügung, welches das in Kontakt bringen wenigstens eines Brennstoffs und wenigstens eines Oxidationsmittels mit der vorherigen Brennstoffzelle beinhaltet.

[0015] Ein weiteres Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung der vorherigen Brennstoffzelle zur Verfügung, welches ein elektrisches Verbinden der Einrichtung zur Anlegung einer elektrischen Spannung zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode beinhaltet.

[0016] Ein weiteres Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Regelung einer Brennstoffzelle zur Verfügung,

wobei die Brennstoffzelle enthält: ein Elektrolyt einschließlich eines Protonenleiters; eine Brennstoffelektrode, vorgesehen an einer ersten

Seite des Elektrolyts;

eine Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen an einer zweiten Seite des Elektrolyts;

wenigstens eine innere Elektrode, vorgesehen in dem Elektrolyt;

wobei das Verfahren enthält:

Regelung einer Bewegung des Brennstoffs oder des Oxidationsmittels in dem Elektrolyt durch Anlegen einer elektrischen Spannung entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] Die vorhergehenden und zusätzliche Merkmale und Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden deutlicher anhand der folgenden ausführlichen Beschreibung betrachtet mit Bezug auf die beigefügten Zeichnungen, in welchen gleiche Bezugszeichen gleiche Elemente bezeichnen.

[0018] Fig. 1 zeigt einen Querschnitt eines Hauptabschnitts eines Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle.

[0019] Fig. 2 zeigt einen Querschnitt eines Hauptabschnitts eines weiteren Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0020] Verschiedene andere Aufgaben, Merkmale und vorhandene Vorteile der vorliegenden Erfindung werden vollständiger eingeschätzt, wenn dieselben besser aus der vorliegenden ausführlichen Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele der Erfindung verstanden werden.

[0021] Um das Potential einer inneren Elektroden-schicht zu regeln, wird ein Schaltkreis zum Vorsehen eines elektrischen Stroms zwischen der inneren Elektroden-schicht und einer Brennstoffelektrode, wie in Fig. 1 gezeigt, gebildet. Durch Regelung des Elektrodenpotentials der inneren Elektroden-schicht wird die Permeation des Brennstoffs und des Oxidationsmittels zu der gegenüberliegenden Elektrode verringert.

[0022] Das Ruhepotential der inneren Elektroden-schicht wird gemäß der Konzentration des Brennstoffs und des Oxidationsmittels bestimmt, welche die innere Elektroden-schicht durch Permeation des Protonenleiters erreichen. Bei der Wasserstoff als den Brennstoffzelle und Sauerstoff als das Oxidationsmittel enthaltenden Brennstoffzelle zeigt das Ruhepotential der inneren Elektroden-schicht einen negativen Wert nahe dem Wasserstoffelektrodenpotential, falls die Permeation des Wasserstoffs größer als die Permeation des Sauerstoffs ist. Im Gegensatz dazu zeigt das Ruhepotential einen positiven Wert nahe dem Sauerstoffelektrodenpotential, falls die Permeation des Sauerstoffs größer als die Permeati-

on des Wasserstoffs ist. Der Grad der Wasserstoff- und Sauerstoffpermeation wird durch die Permeabilität des Protonenleiters relativ zu dem Wasserstoff und Sauerstoff und dem Gaszufuhrdruck bestimmt.

[0023] Falls das Ruhepotential negativ und nahe dem Wasserstoffelektrodenpotential ist, wird der durchdringende Sauerstoff durch die Reaktion mit dem überschüssigen Wasserstoff in der inneren Elektroden-schicht verbraucht. Ein Radikal wird bei dem negativen Potential näher zu dem Wasserstoffelektrodenpotential erzeugt. Ferner durchdringt überschüssiger Wasserstoff den Protonenleiter zu der Sauerstoffelektrode.

[0024] Falls der oxidierende elektrische Strom so vorgesehen wird, dass das Potential der inneren Elektroden-schicht 2 in einem in der Fig. 1 gezeigten Schaltkreis positiv ist, wird die Erzeugung des Radikals verringert und der überschüssige Wasserstoff wird in der inneren Elektroden-schicht 2 oxidiert und folglich die Permeation des Wasserstoffs zu der Sauerstoffelektrode (eine Oxidationsmittelelektrode 1) verringert.

[0025] Falls das Ruhepotential der inneren Elektroden-schicht 2 positiv und näher zu dem Sauerstoffelektrodenpotential ist, wird der durch die innere Elektroden-schicht 2 dringende Wasserstoff durch Reaktion mit dem überschüssigen Sauerstoff verbraucht und die Bildung des Radikals wird unterdrückt. Der überschüssige Sauerstoff dringt durch den Protonenleiter zu der Wasserstoffelektrode (Brennstoffelektrode 3).

[0026] Falls das Potential der inneren Elektroden-schicht 2 durch einen Potentiostat 5 elektrisch verbunden zwischen der inneren Elektroden-schicht 2 und der Brennstoffelektrode 3 geregelt wird, so dass das Potential der inneren Elektroden-schicht 2 negativ ist (aber bevorzugt nicht in einem derartigen Grad, dass Radikale erzeugt werden) und der Reduktionsstrom vorgesehen wird, wird der überschüssige Sauerstoff zu Wasser auf der inneren Elektroden-schicht 2 reduziert, um den die Seite der Brennstoffelektrode 3 erreichenden Sauerstoff zu minimieren.

[0027] Die Regelung in dem Fall der Fig. 2 wird, wie die der Fig. 1, durch Konstruktion eines Stromkreises einschließlich eines Potentiostaten 5 zum Vorsehen des elektrischen Stroms zwischen der inneren Elektroden-schicht 2 und der Oxidationsmittelelektrode 1 und durch Regelung des Potentials der inneren Elektroden-schicht 2 geregelt.

[0028] Ferner können mehrere innere Elektroden-schichten in dem Protonenleiter angeordnet werden, um das Elektrodenpotential davon zu regeln. Die innere Elektroden-schicht kann mit Partikeln von einem oder mehreren geträgerten Katalysatoren aufgebaut und zwischen Protonenleitern eingeschoben sein. Die innere Elektroden-schicht sollte per se bevorzugt die Protonenleitung enthalten, so dass die innere Elektroden-schicht nicht die Ionenleitung des Protonenleiters isoliert. Um Isolation zu verhindern, kann die Elektroden-schicht durch Kombination der Kataly-

satorpartikel mit dem Protonenleiter aufgebaut werden.

[0029] Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung stellt eine Brennstoffzelle zur Verfügung, welche ein Elektrolyt einschließlich eines Protonenleiters enthält, eine Brennstoffelektrode, vorgesehen an einer ersten Seite des Elektrolyts, eine Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen an einer zweiten Seite des Elektrolyts, wenigstens eine innere Elektrode vorgesehen in dem Elektrolyt und eine Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung vorgesehen entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.

[0030] Gemäß einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung enthält ein Regelungsverfahren für eine Brennstoffzelle einen Elektrolyt einschließlich einem Protonenleiter, eine Brennstoffelektrode, vorgesehen an einer ersten Seite des Elektrolyts, eine Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen an einer zweiten Seite des Elektrolyts, und wenigstens eine innere Elektrode vorgesehen in dem Elektrolyt. Eine Bewegung des Brennstoffs oder des Oxidationsmittels in dem Elektrolyt wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode geregelt.

#### BEISPIELE

[0031] Nach allgemeiner Beschreibung dieser Erfindung kann ein weiteres Verständnis mit Bezug auf bestimmte spezifische Beispiele erhalten werden, welche hierin nur zu Veranschaulichungszwecken vorgesehen werden und nicht beabsichtigen begrenzend zu sein, es sei denn, es wird anders angegeben.

[0032] Nach Eintauchen eines Kohlenstoffpapiers mit einer Stärke von 180 µm (φ 36,5 mm) in eine 20%-ige PTFE-Dispersionslösung und Trocknen des Kohlenstoffpapiers wird das Kohlenstoffpapier bei 400°C zur Wasserabstoßung kalzinieren. Eine Paste aus Ruß und Ethylenglykol wird als ein Siebdruck auf einer Oberfläche des Kohlenstoffpapiers gebildet; dann wird das Kohlenstoffpapier luftgetrocknet und danach im Vakuum fünf Stunden bei 140°C getrocknet. Danach wird an der Rußschicht die Wasserabstoßungsbehandlung, mit demselben Verfahren wie das Vorsehen der Wasserabstoßung an dem Kohlenstoffpapier durchgeführt. Eine Platinkatalysatorpaste, gemischt mit einem Platin enthaltenden Kohlenstoffkatalysator (enthaltene Platinmenge z.B. 40 Gew.-%), eine Hochpolymerfestelektrolytmembranlösung (NAFION-Lösung: Marke von Dupont) und Isopropylalkohol als Dispersionslösung wird auf die Rußschicht mit einer Stärke von 300 µm mit einem Applikator aufgetragen und im Vakuum für 2 Stunden bei 80°C getrocknet, um die Elektrode mit der Katalysatorschicht zu bilden.

[0033] Zwei Hochpolymerfeststoffelektrolytmembranen von 35  $\mu\text{m}$ , hergestellt durch Strahlungspropolymerisation von Styrol in einem ETFE-Basisfilm mit einer Stärke von 25  $\mu\text{m}$  und durch Durchführen von Sulfonierung mit Chlorschwefelsäure, werden in die gleiche Größe (? etwa 60mm) geschnitten und getrocknet. Eine vorbestimmte Auftragsmenge der vorher erwähnten Platinkatalysatorpaste wird auf eine Oberfläche einer der Membranen gesprüht und die Membran wird luftgetrocknet und dann im Vakuum für zwei Stunden bei 80°C getrocknet.

[0034] Eine Membran mit innerer Platinkatalysatorschicht/Elektrode-Kombinationskörper (d.h. hiernach bezeichnet als MEA mit Platinkatalysatorschicht) wird hergestellt durch Eintauchen beider Membranen in das Wasser, Einschleiben des Platinnetzes mit einer Platinbleileitung (150 Maschen, Leitungsdurchmesser 20  $\mu\text{m}$ ) zwischen zwei Hochpolymerfeststoffelektrolytmembranen, welche die Oberfläche aufgetragen mit der Platinkatalysatorpaste innerlich positionieren, durch Positionieren der Elektrode mit der Katalysatorschicht an der Außenseite der Membranen auf beiden Seiten, und durch gleichmäßige Konjugation mit einer Heißpresse (z.B. 160°C, 80kg/cm<sup>2</sup>).

[0035] Die Brennstoffzelle wird durch Fixieren des MEA mit einer Platinkatalysatorschicht, eingefasst durch kleine Kollektoren zur Überprüfung, dass sie einen Gaskanal haben, aufgebaut. Ein Versuchstromkreis, wie in der Fig. 1 gezeigt, welcher den Potentiostat zwischen der Anode (d.h. der Brennstoffelektrode) und der inneren Platinkatalysatorelektroden-schicht der Membran verbindet, wird konstruiert.

[0036] Der Wasserstoff an der Anode und der Sauerstoff an der Kathode werden durch einen Gas-sprudler (Wärmezurückhaltung bei etwa 30°C) für jedes Gas befeuchtet und der Gasaustausch in Gasröhren und im Brennstoffzellenkörper wird durch Strömen des reinen Wassers mit 100 ml pro Minute für 20 Minuten durchgeführt. Danach werden die Gasventile jedes Gaseinlasses und Gasauslasses der Brennstoffzelle geschlossen, etwa ein Liter (d.h. Volumen einschließlich dem inneren Volumen der Brennstoffzelle und der angebrachten Gasröhren) jedes Gases wird unter zwei Atmosphären injiziert und die Zelltemperatur wird bei 80°C gehalten. Das Potential der inneren Platinkatalysatorschicht der Membran wird auf + 0,8V durch das Potentiostat mit Bezug auf die Anode geregelt und der Gasinjektionszustand (keine Belastung) wird für fünfzehn Stunden aufrecht erhalten. Das Vergleichsexperiment unter Gasinjektion wird zur Verwendung von verschiedenen MEA (Membran mit innerer Elektrode) mit der gleichen Spezifikation unter derselben Bedingung durchgeführt, außer dass die Potentialregelung der inneren Elektrode nicht durchgeführt wird.

[0037] Bei Vergleich der Änderung der elektrischen Spannung der Zelle während des Gasinjektionsexperiments sinkt die elektrische Spannung der Zelle im Laufe der Zeit in dem Zustand ab, dass die Potential-

regelung der inneren Platinkatalysatorschicht der Membran nicht durchgeführt wird. Im Gegensatz dazu wird eine konstante elektrische Spannung nahe der anfänglichen elektrischen Spannung bis zum Ende des Experiments erhalten in dem Fall, dass die Potentialkontrolle nicht durchgeführt wird.

[0038] Bei einem Gasinjektionsexperiment über 15 Stunden wird der MEA aus der Testzelle durch Aus-lecken des Gases entfernt, die Elektrode und die Katalysatorschicht, angehaftet an der Hochpolymerelektrolytmembran wird entfernt, um eine einzelne Membran zu erzeugen, in 1N KOH getaucht, um den Einfluss durch das in der Membran enthaltene Wasser zu entfernen, und getrocknet, um eine FT-IR-Analyse durchzuführen.

[0039] Gemäß dem Experiment ohne Durchführung der Potentialregelung ändert sich die Höhe des Infrarotabsorptionspeaks (Wellenzahl 2980 cm<sup>-1</sup>), die aus der C-H-Streckungsvibration des ETFE herrührt, welches ein Basisfilm der Membran ist, nicht; folglich wird daraus geschlossen, dass der Basisfilm nicht verschlechtert ist. Jedoch sind die Höhen der Peaks (Wellenzahl 2930cm<sup>-1</sup>) bezogen auf die C-H-Streckungsvibration des Benzolrings des Styrols (Ppropfenkette) und des Peaks (Wellenzahl 1410cm<sup>-1</sup>) bezogen auf die C-C-Streckungsvibration des Benzolrings offensichtlich abgesenkt und das durch den Oxidationsabbau der Membran aufgepropte Styrol fehlt.

[0040] Andererseits wird bei der vorliegenden Erfindung mit Durchführung der Potentialregelung die Höhe des Peaks, verglichen mit der Höhe vor dem Experiment, nicht geändert und eine Verschlechterung der Membran wird nicht beobachtet.

[0041] Das vorhergehende Resultat wird erzielt durch die Wirkung der Unterdrückung der Verschlechterung der Membran und ein Absinken der elektrischen Spannung der Zelle durch Mischung der Gase und durch Unterdrückung der Permeation des Wasserstoffs zu der Oxidationsmittelelektroden-seite durch Protonierung des Wasserstoffgases, etwa um die Permeation zu der Gegenelektroden-seite durch Oxidierung an der inneren Elektroden-schicht der Membran mit dem Potential durch Regelung des Potentials der inneren Elektroden-schicht der Membran zu regeln.

[0042] Ein zweites Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird wie folgt erläutert. Eine Katalysatorelektrode, hergestellt durch das Verfahren des ersten Ausführungsbeispiels, eine GORE-SELECT-Membran (Japan Gore-Tex, Stärke 30  $\mu\text{m}$ , Durchmesser etwa 6 cm) und eine GORE-SELECT-Membran, versehen mit einer Katalysatorpaste auf einer Seite von der gleichen Größe, werden vorbereitet. Ein MEA einschließlich einer Platinkatalysatorschicht erzeugt durch Einschleiben einer Platinfolie von 20  $\mu\text{m}$  zwischen zwei GORE-SELECT-Membranen, welche die Oberflächen versehen mit dem Platinkatalysator innenseitig positioniert und mit der Wasser getränkt sind, und ein normaler

MEA (ohne innere Elektrodenschicht, eine GORE-SELECT-Membran) werden erzeugt.

[0043] Ähnlich dem ersten Ausführungsbeispiel werden die MEA zu den kleinen Brennstoffzellen für die Untersuchung zusammengesetzt, um den Potentialzusatzstromkreis der inneren Katalysatorelektrode, wie in der Fig. 1 gezeigt, aufzubauen. Ein Elektrolytstrom 3A wird zu einer Wasserelektrolytzelle energisiert, um das Wasserstoffgas und das Sauerstoffgas zu erzeugen und das über den Gassprudler befeuchtete Gas einzubringen (z.B. wird die Temperatur wird bei 50°C auf der Wasserstoffseite und 40°C auf der Sauerstoffseite gehalten) einschließlich des reinen Wassers zu der Brennstoffzelle, deren Temperatur bei 75°C gehalten wird. Mit dem vorhergehenden Aufbau wird ein Zyklusbetriebstest mit wiederholendem Belastungsbetrieb (z.B. Last der elektrischen Stromdichte 0,1 A/cm<sup>2</sup>) für eine 1 Minute und ein Nichtbelastungsbetrieb (d.h. elektrischer Spannungsbetrieb mit offenem Stromkreis) für drei Minuten durchgeführt. Der Zyklusbetriebstest des herkömmlichen MEA wird unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, außer dass an dem getrennten, normalen MEA kein Potential angelegt wird, um das Verhalten der Zellen zu vergleichen.

[0044] Demgemäß erhält der MEA mit der Platinkatalysatorschicht eine stabile elektrische Spannung (elektrische Spannung mit offenem Stromkreis) von etwa 1V, annähernd gleich zu der theoretischen elektrischen Spannung 200 Stunden nach Beginn des Betriebs. Auf der anderen Seite, mit dem normalen MEA, wird die elektrische Ausgangsspannung (elektrische Spannung mit offenem Stromkreis) wahrscheinlich nach etwa 100 Stunden absinken, die Fluktuation steigen und der Betrieb wird beendet. Bei Analyse der Ursache des Betriebsendes durch Entfernen des MEA aus der Zelle, ist die Membran verschlechtert und darauf hat ein Loch.

[0045] Das vorhergehende Ergebnis wird als der Unterschied der Beständigkeit von MEA durch die Wirkung der Unterdrückung der Verschlechterung der Membran und der Stabilisierung der elektrischen Spannung der Zelle (elektrische Spannung mit offenem Stromkreis) durch Unterdrückung der Permeation von Wasserstoff zu den Oxidationsmittelelektroden (Sauerstoffelektroden) sowohl im Falle des Belastungsbetriebsmodus als auch des Modus der elektrischen Spannung mit offenem Stromkreis durch Durchführung der Potentialregelung der inneren Elektrodenschichtelektrode des MEA mit einer Platinkatalysatorschicht erhalten.

[0046] Offensichtlich sind zahlreiche Modifikationen und Variationen der vorliegenden Erfindung im Lichte der hierin erhaltenen Lehre möglich. Es ist daher zu verstehen, dass innerhalb des Umfangs der beigefügten Ansprüche die Erfindung anders als spezifisch hierin beschrieben durchgeführt werden kann.

[0047] Ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung stellt eine Brennstoffzelle zur Verfügung, welche ein Elektrolyt mit wenigstens einem Pro-

tonenleiter, einer Brennstoffelektrode, vorgesehen an einer ersten Seite des Elektrolyts, einer Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen an einer zweiten Seite des Elektrolyts, wenigstens einer inneren Elektrode, vorgesehen in dem Elektrolyt, und einer Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung, vorgesehen entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode enthält. Andere Ausführungsformen enthalten Herstellungsverfahren und Verwendungen und das Regeln der Brennstoffzelle.

### Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit:  
einem Elektrolyt mit wenigstens einem Protonenleiter;  
einer Brennstoffelektrode, vorgesehen auf einer ersten Seite des Elektrolyts;  
einer Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen auf einer zweiten Seite des Elektrolyts;  
wenigstens einer inneren Elektrode, vorgesehen in dem Elektrolyt; und  
einer Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung, vorgesehen entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die innere Elektrode eine einzelne Schicht ist.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die innere Elektrode mehrere Schichten umfasst.
4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Elektrolyt wenigstens eine Ionenaustauschmembran umfasst.
5. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, ferner wenigstens mit einem Brennstoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methanol und einer Mischung davon.
6. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung wenigstens ein Potentiostat umfasst, elektrisch verbunden zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode.
7. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung wenigstens ein Potentiostat umfasst, elektrisch verbunden zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.
8. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Potential der inneren Elektrodenschicht durch ein Potentiostat elektrisch verbunden zwischen der inneren

Elektrode und der Brennstoffelektrode geregelt ist.

9. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Potential der inneren Elektroden-schicht durch ein Potentiostat elektrisch verbunden zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode geregelt ist.

10. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die innere Elektrode Partikel von einem oder mehreren Katalysatoren auf einem oder mehreren Trägern umfasst und durch mehrere Protonenkonduktoren eingefasst ist.

11. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die innere Elektrode Partikel von einem oder mehreren Katalysatoren auf einem oder mehreren Trägern umfasst und durch mehrere Protonenleiter eingefasst ist und wobei der Katalysator Platin umfasst.

12. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Elektrolyt ein Hochpolymerfestelektrolyt umfasst.

13. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, die ferner ein oder mehrere Kollektoren umfasst.

14. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, die ferner eine Kanaleinrichtung zum Transport einer oder mehrerer Flüssigkeiten umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Brennstoff, Wasserstoff, Methanol, Sauerstoff, Luft, Wasser und einer Mischung davon zu oder aus der Brennstoffzelle.

15. Elektrizitätserzeugungsverfahren mit in Kontakt bringen wenigstens eines Brennstoffs und wenigstens eines Oxidationsmittels mit der in Anspruch 1 beanspruchten Brennstoffzelle.

16. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 beanspruchten Brennstoffzelle, mit dem elektrischen Verbinden der Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Einrichtung zum Anlegen einer elektrischen Spannung wenigstens ein Potentiostat elektrisch verbunden zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode umfasst.

18. Verfahren zur Regelung einer Brennstoffzelle, wobei die Brennstoffzelle umfasst:  
ein Elektrolyt mit wenigstens einem Protonenleiter;  
eine Brennstoffelektrode, vorgesehen auf einer ersten Seite des Elektrolyts;  
eine Oxidationsmittelelektrode, vorgesehen auf einer zweiten Seite des Elektrolyts;  
wenigstens einer inneren Elektrode, vorgesehen in

dem Elektrolyt;

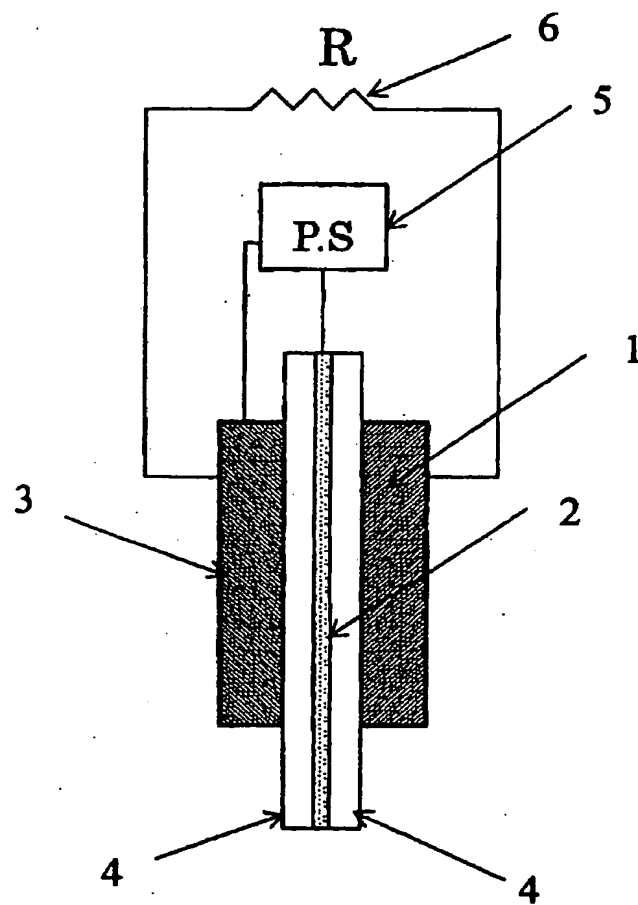
wobei das Verfahren umfasst:

Regelung einer Bewegung des Brennstoffs und des Oxidationsmittels in dem Elektrolyt durch Anlegen einer elektrischen Spannung entweder zwischen der inneren Elektrode und der Brennstoffelektrode oder zwischen der inneren Elektrode und der Oxidationsmittelelektrode.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei die elektrische Spannung wenigstens durch ein Potentiostat geregelt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1





**Fig. 2**

